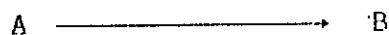


BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Konsep Laju Reaksi

Tinjauan kinetika kimia terpusat pada penentuan laju suatu reaksi kimia. Laju reaksi adalah pertambahan konsentrasi produk atau pengurangan konsentrasi reaktan persatuan waktu dalam sistem volume tetap.

Untuk reaksi:



ungkapan laju reaksi untuk reaksi di atas adalah sebagai berikut:

$$\text{laju} = - \frac{\partial(A)}{\partial t} = + \frac{\partial(B)}{\partial t} \dots\dots (2.1)$$

Persamaan di atas dapat ditulis sebagai berikut:

$$v = - \frac{\partial(A)}{\partial t} \dots\dots\dots (2.2)$$

$$\int_0^A \partial(A) = - \int_0^t v \partial t, \quad v = \text{tetap}$$

$$- A = v.t \dots\dots\dots (2.3)$$

Atau

$$\int_0^B \partial(B) = - \int_0^t v \partial t$$

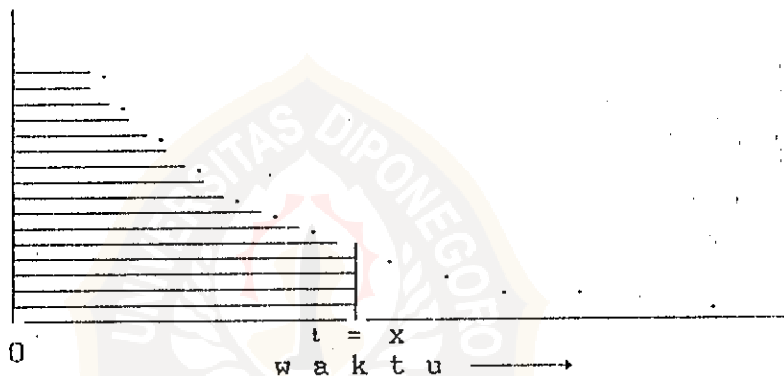
dengan menganggap bahwa pada $t = 0$, $B = 0$, dan laju v tetap, maka

$$B = v \cdot t$$

Bila v berubah, maka

$$B = \int_0^t v \cdot t \dots\dots\dots (2.4)$$

Suku v mempresentasikan suatu pernyataan untuk laju ssebagai fungsi waktu.



Gambar 1 Variasi laju dengan waktu untuk reaksi $A \longrightarrow B$. Luas bayang-bayang menyatakan jumlah reaksi dari $t = 0$ ke t .

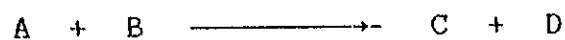
Ungkapan laju reaksi di atas dapat juga dinyatakan dengan persamaan :

$$v = k [A]^a$$

Di mana : k adalah konstanta laju

a adalah orde reaksi

Untuk reaksi lebih rumit, misalnya



Maka persamaan laju reaksi dapat ditulis,

$$v = k [A]^a [B]^b \quad \dots\dots\dots (2.5)$$

Bila orde reaksi $a = 1$, $b = 1$, maka

$$v = k [A] [B] \quad \dots\dots\dots (2.6)$$

Jumlah a dan b dinamakan jumlah orde reaksi total. Bila jumlah masing-masing A dan B mula-mula adalah a_0 dan b_0 serta jumlah A dan B yang bereaksi setiap saat adalah x , maka persamaan laju dapat ditulis:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = k [a_0 - x]^m [b_0 - x]^n$$

2.2 Pengaruh Suhu terhadap Laju Reaksi,

Kecepatan reaksi kimia akan bertambah dengan naiknya suhu. Umumnya, kebergantungan konstanta kecepatan reaksi, k pada suhu T (dalam kelvin), mengikuti persamaan Arrhenius, paling sedikit melampui rentangan suhu sedang (kira-kira 100 K):

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad \dots\dots\dots (2.7)$$

Koefisien A dinamakan faktor frekuensi dan E_a dinamakan energi pengaktifan. Makin tinggi energi pengaktifan, makin lambat reaksi berlangsung pada suhu tertentu.

Differensiasi persamaan Arrhenius, jika A dan E_a dianggap tidak tergantung pada temperatur, akan menghasilkan persamaan berikut :

$$\frac{d \ln k}{d(1/T)} = - \frac{E_a}{R} \dots \dots \dots (2.8)$$

Integrasi persamaan ini antara temperatur T_1 dan T_2 serta konstanta laju reaksi k_1 dan k_2 akan diperoleh persamaan berikut

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \dots \dots (2.9)$$

Dengan diketahuinya k pada dua suhu, harga E_a dan A dapat dihitung selanjutnya k pada suhu yang lain.

Pendekatan lain dalam meninjau kebergantungan kecepatan reaksi terhadap suhu, khususnya dalam larutan, didasarkan pada apa yang disebut teori kecepatan reaksi absolut. Pada dasarnya, teori menjelaskan bahwa pada tahap penentu kecepatan, spesies-spesies yang bereaksi, A dan B , bergabung secara reversibel membentuk suatu kompleks teraktifkan AB^\ddagger yang kemudian terdekomposisi menjadi produk.



Dari reaksi di atas dapat dituliskan konstanta kesetimbangan semu sebagai berikut,

$$K^\ddagger = \frac{[AB^\ddagger]}{[A][B]}$$

Kompleks teraktifkan, AB^\ddagger , diperlakukan molekul biasa dan membiarkan terjadinya disosiasi menjadi produk. Frekuensi, ν , pada saat terjadinya disosiasi menjadi produk, dianggap diperoleh dengan menyamakan energi "vibrasi" $h\nu$,

dengan energi panas, kT . Jadi dapat ditulis :

$$\frac{d[A]}{dt} = v[AB^\ddagger] = \left(\frac{kT}{h} \right) [AB^\ddagger]$$

Tetapan kecepatan dapat dinyatakan dengan

$$- \frac{d[A]}{dt} = k [A] [B]$$

Sehingga didapatkan

$$k = \left(\frac{kT}{h} \right) \frac{[AB^\ddagger]^\ddagger}{[A][B]} = \frac{kT}{h} K^\ddagger \dots\dots(2.10)$$

Pembentukan kompleks teraktifkan ini diatur oleh ketentuan termodinamika, sama dengan kesetimbangan kimia biasa. Jadi didapatkan.

$$\Delta G^\ddagger = - RT \ln K^\ddagger$$

Sehingga
$$k = \left(\frac{kT}{h} \right) e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

Lebih lanjut, karena

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H - T\Delta S^\ddagger$$

diperoleh

$$k = \left(\frac{kT}{h} \right) e^{\Delta S^\ddagger / R} e^{-\Delta H^\ddagger / RT} \dots(2.11)$$

Persamaan ini dapat dihubungkan langsung dengan perumusan Arrhenius dengan memberikan catatan bahwa

$$E = H + RT$$

Dengan membuat substitusi yang tepat, diperoleh

$$k = \left(\frac{kT}{h} \right) e^{S^\ddagger/R} e^{-(E^\ddagger - RT)/RT}$$

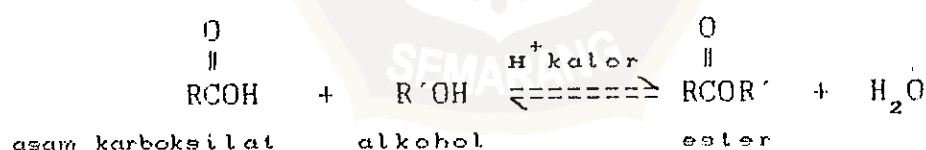
$$k = \left(\frac{kT}{h} \right) e^{S^\ddagger/R} e^{-E_a/RT}$$

Maka dapat dilihat bahwa faktor frekuensi Arrhenius merupakan fungsi dari entropi pengaktifan.

2.3 Esterifikasi Asam Karboksilat

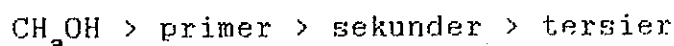
Suatu ester asam karboksilat ialah suatu senyawaan yang mengandung gugus $-CO_2R$ dengan R dapat berupa alkil atau aril. Suatu ester dapat dibentuk dengan reaksi langsung antara suatu asam karboksilat dan suatu alkohol, suatu reaksi yang dinamakan *reaksi esterifikasi*. Esterifikasi berkataliskan asam dan berlangsung secara reversibel.

Reaksi secara umum dapat dituliskan sebagai berikut:

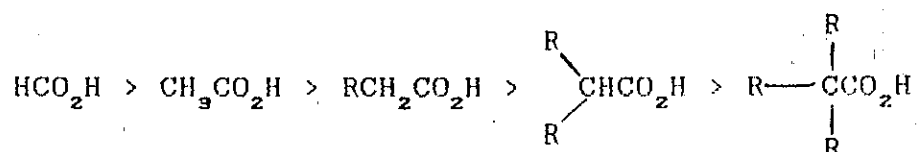


Laju esterifikasi suatu asam karboksilat bergantung terutama pada halangan sterik dalam alkohol dan asam karboksilatnya. Kuat asam dari asam karboksilat hanya memainkan peranan yang kecil dalam laju pembentukan ester.

Urutan kereaktifan alkohol terhadap esterifikasi:



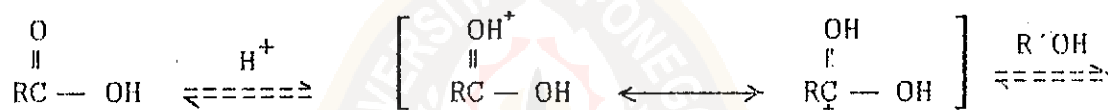
Urutan kereaktifan asam karboksilat terhadap esterifikasi:



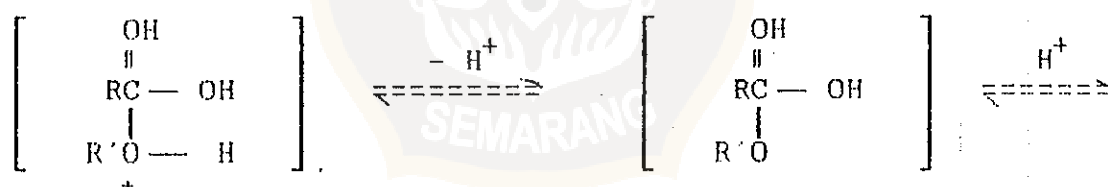
Reaksi esterifikasi suatu asam karboksilat berlangsung lewat sederet tahap *protonisasi* dan *deprotonisasi*. Oksigen karbonil diprotonisasi, alkohol nukleofilik menyerang karbon positif dan eliminasi air akan menghasilkan ester.

Adapun tahap-tahap reaksi esterifikasi dapat dituliskan sebagai berikut:

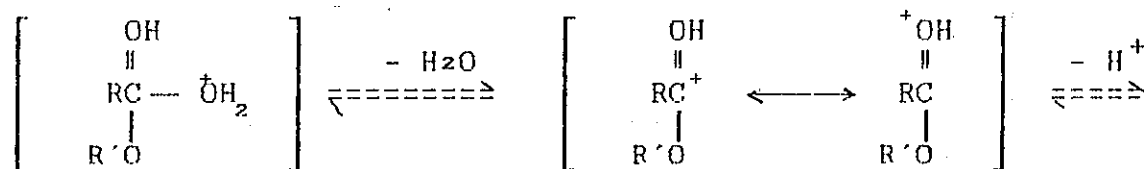
Protonisasi:



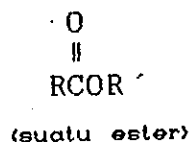
Deprotonisasi



Protonisasi



Deprotonisasi



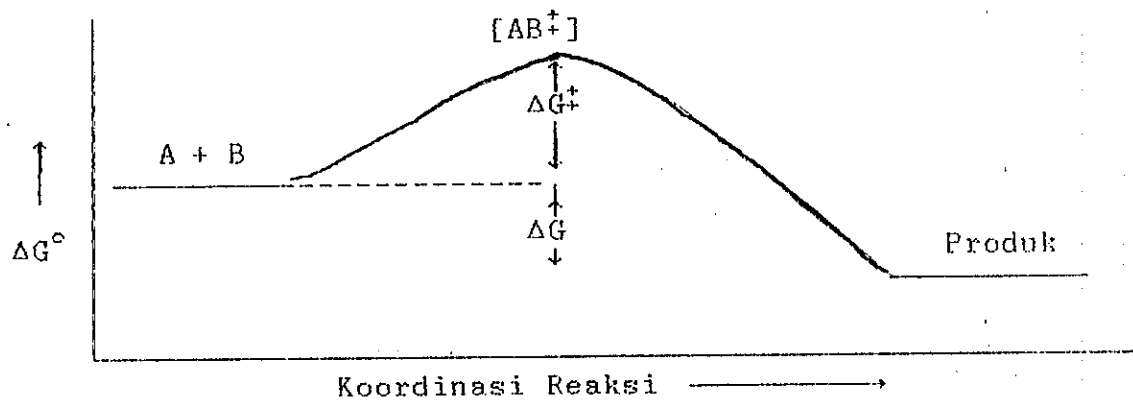
Reaksi esterifikasi bersifat reversibel. Untuk memperoleh rendemen yang tinggi ester itu, kesetimbangan harus digeser ke arah sisi ester. Satu teknik untuk mendapatkan ini adalah menggunakan berlebih satu pereaksi yang murah. Teknik yang lain ialah mengambil salah satu produk dari dalam campuran reaksi, misalnya dengan cara destilasi.⁴⁾

2.4 Katalis

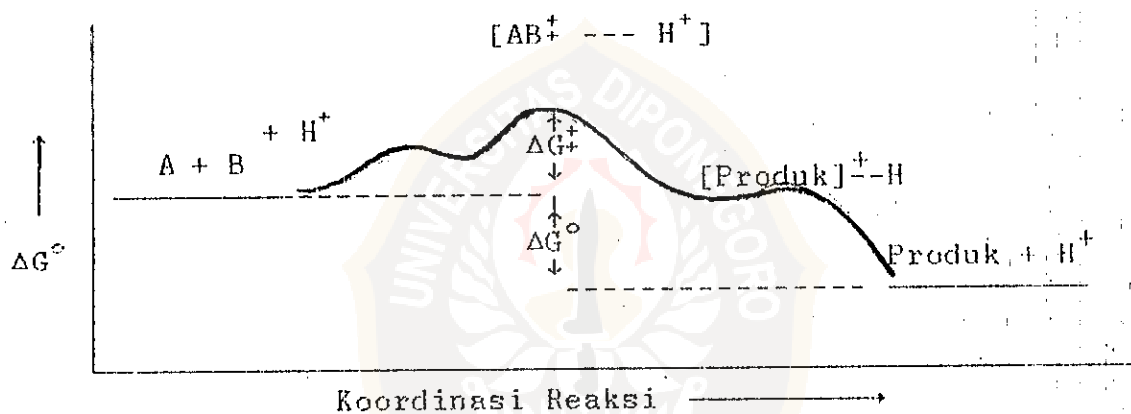
Katalis didefinisikan suatu substansi yang mempercepat kecepatan reaksi kimia tanpa mengalami perubahan kimia.

2.4.1 Teori Katalis

Katalis mengakibatkan reaksi lebih cepat mencapai kesetimbangan. Katalis tidak akan mengubah nilai tetapan tetapan kesetimbangan, dan tidak mengalami perubahan apa pun. Peranan katalis adalah menurunkan energi bebas pengaktifan, ΔG^\ddagger , dengan membentuk pereaksi untuk mencapai kompleks teraktifkan yang berenergi bebas rendah. Selanjutnya kompleks teraktifkan ini terdekomposisi secara spontan atau bereaksi dengan pereaksi yang lain untuk menghasilkan produk akhir.²⁾



Gambar 2. Energi bebas terhadap reaksi $A + B$. G^\ddagger adalah energi bebas pengaktifan. G° adalah bebas standar



Gambar 3. Reaksi $A + B$ dengan katalis asam, G° adalah sama dengan Gambar 2, namun G^\ddagger lebih kecil

Gambar di atas menerangkan kerja katalis asam, di mana intermediat terprotonisasi berperan, dimungkinkan dengan adanya pengaruh katalis asam-asam berproton pada reaksi $A+B$. Gambar 2.3, bila dibandingkan dengan gambar 2.2 (mekanisme reaksi tanpa katalis menunjukkan bagaimana katalis dapat dapat mengubah mekanisme reaksi sedemikian rupa sehingga mengurangi nilai tertinggi energi bebas yang dapat dicapai.

2.4.2 Katalisa Asam dan Basa

Konsep asam basa Lowry-Bronsted dikembangkan untuk menjelaskan kelakuan katalis dari asam dan basa. Kelakuan katalis bertindak sebagai pendonor (atau pengakseptor) proton. Reaktan yang terlibat dalam transfer proton dengan katalis biasanya dinamakan *substrat*, juga bertindak sebagai asam atau basa. Beberapa jenis reaksi katalisa:

1. Katalisa asam

melibatkan transfer proton dari katalis, HB, ke substrat, Q, diikuti reaksi HQ^+ dengan molekul lain dan akhirnya terjadi transfer proton kembali dengan B^- untuk membentuk HB.

2. Katalisa Basa

melibatkan perpindahan proton dari substrat oleh katalis. Pada tahap akhir terjadi perpindahan proton ke produk kembali.

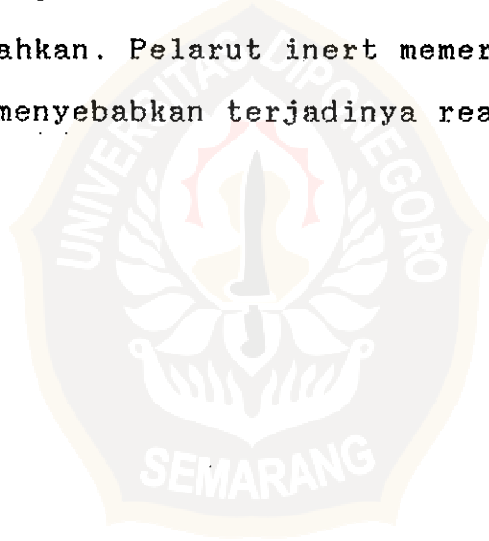
3. Katalisa asam atau basa

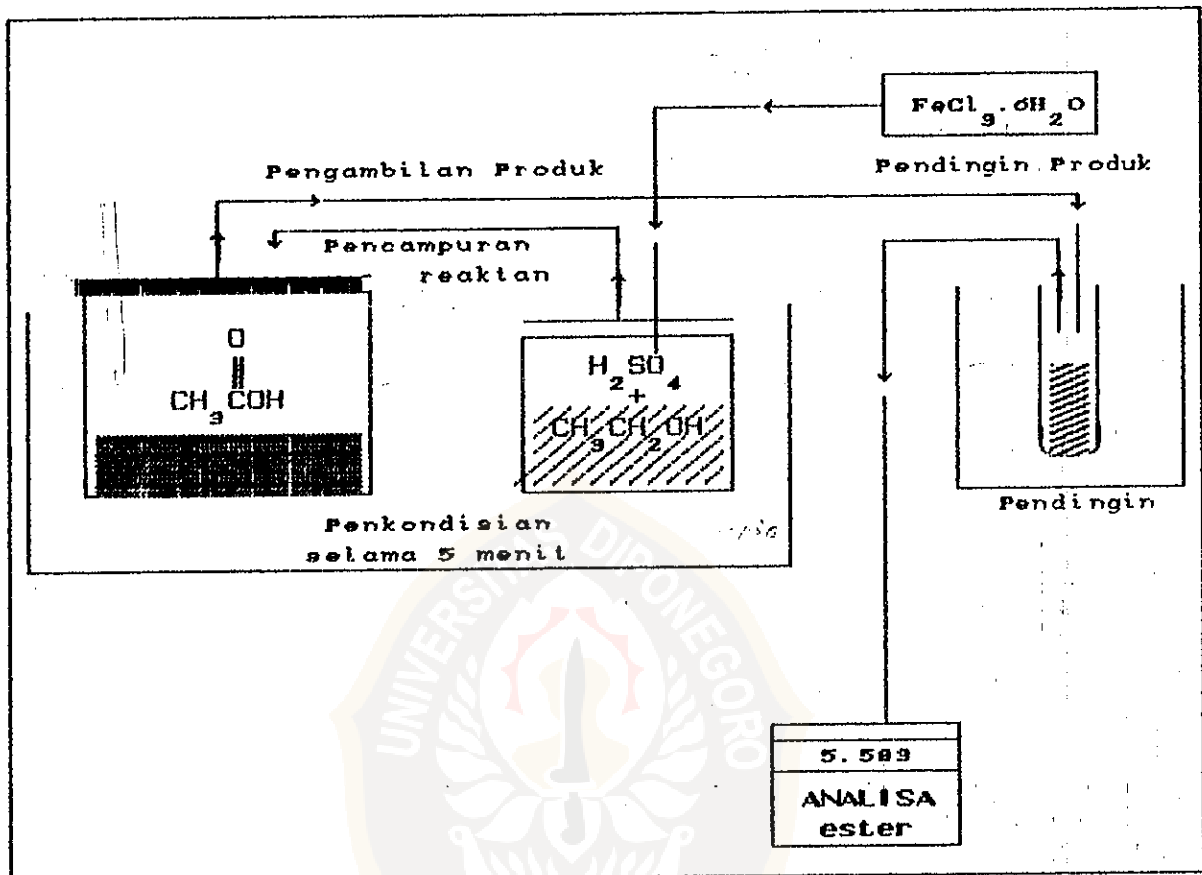
Jika reaksi itu terkatalisa asam, molekul substrat HQ menambah/menerima sebuah proton membentuk HQH^+ dan melepaskan proton yang lain ke basa konjugat dari katalis membentuk QH. Jika reaksi terkatalisa basa,

molekul substrat melepaskan sebuah proton kepada basa menjadi Q^- , kemudian memperoleh sebuah proton dalam keadaan posisi yang berbeda untuk menjadi QH.

4. *Katalisis Asam-Basa*

Memerlukan adanya donor dan akseptor proton. Pelarut (solven) amphiprotik seperti air dapat berfungsi sebagai basa jika asam ditambahkan atau asam jika basa ditambahkan. Pelarut inert memerlukan asam atau basa untuk menyebabkan terjadinya reaksi.





Gambar 4 Skema Metoda Reaksi Estrefikasi